



TITLE:

タリウム系銅酸化物超伝導体 $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_{20}_7$ (Tl1212)の反強磁性相における $^{63/65}\text{Cu}/^{203/205}\text{Tl}$ -NMR(<特集>若手による"核磁気共鳴で見た物性研究")

AUTHOR(S):

後藤, 貴行

---

CITATION:

後藤, 貴行. タリウム系銅酸化物超伝導体 $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_{20}_7$ (Tl1212)の反強磁性相における $^{63/65}\text{Cu}/^{203/205}\text{Tl}$ -NMR(<特集>若手による"核磁気共鳴で見た物性研究"). 物性研究 1995, 64(6): 673-692

ISSUE DATE:

1995-09-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95604>

RIGHT:

# タリウム系銅酸化物超伝導体 $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_7$ (Tl1212) の反強磁性相における $^{63/65}\text{Cu}/^{203/205}\text{Tl}$ -NMR

東北大学・金属材料研究所

後藤 貴行

## 1. はじめに

これまでに発見された数十種類に及ぶ銅酸化物超伝導体に関する多くの実験結果から、銅酸化物超伝導体を特徴付ける共通点として考えられるのは、超伝導を担う CuO 面とキャリア供給源であるブロック層との2次元的な構造に加え、反強磁性相から、過剰ドーピング域まで、キャリア濃度によってユニバーサルに変化するように見える物性であろう。すなわち、母体となる反強磁性体に、わずかなキャリアドーピングを行うことにより、高  $T_c$  が発現すると共に、その常伝導相において電気抵抗やホール係数、静帯磁率、核スピン緩和率などに異常な温度依存性が現れる。キャリア濃度をさらに増やすと、超伝導は再び消失し、系はフェルミ流体的に振る舞う。

これは、銅酸化物超伝導体の物理的性質はキャリア濃度という一つのパラメータでスケールできる、という考え方であり、高温超伝導の発現に対する多くの理論的なプロポーザルはこの視点に基づいている。しかし現実の高温超伝導体では、系の種類によって、 $T_c$  は 10K から 150K 程度までと幅広く分布しており、この大きな差異を説明する鍵を見つけ出すことが要求されている。この鍵を探し出す研究として、たとえば Uemura らは  $\mu\text{SR}$  によって超伝導状態(vortex state)での準粒子密度を測定し、系によって大きく異なっていることを報告している[1]。彼らによれば、 $T_c$  が極大値を示すような組成(optimum組成)において、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (Tl2201)の準粒子密度は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  (YBCO)や  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)に比べてはるかに高い。北岡らによる NMR の結果も同様に、Cu 3d-spin ゆらぎの強さが、系によって大きく異なっていることを示している[2]。これら二つの主張は、同じ optimum 組成においても、系によって物性が、ある部分で大きく異なっていて、その異なる部分が  $T_c$  を決めている可能性がある、という考え方に立っている。この考え方を裏返しにすると、超伝導を示す組成だけではなく、キャリアのドーピングされていない反強磁性相においても、既に系によって異なる性質が現れて

いる可能性がある、というのが我々の研究の原点である。

これまで、銅酸化物超伝導体の反強磁性相は、2次元ハイゼンベルグモデルではほぼ説明できるとされており、系による性質の違いを詳しく調べた報告は非常に少ない。反強磁性秩序状態のNMRによる研究はこれまで、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ に関する初期の報告のみであり[3,4,5,6]、特にタリウム系酸化物超伝導体については、主にTl2201を用いて、過剰ドーブ域のみの物性が調べられており、低ドーブ域については報告が殆どない。

Tl系で反強磁性相が実現するかどうかは、必ずしも自明ではなく、実際、Tl2201の反強磁性相は、相分離の問題から、未だ合成に成功したという報告はない。本研究の主題である $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.8}$  (Tl1212)においては、as-sinteredの試料は $T_c \cong 90\text{K}$ 程度であり、optimum組成からわずかにオーバードープ域にずれていることが、EDXとヨードメトリの測定からわかっている。還元処理によって、酸素欠損を増やしていくと、optimum組成に近づき、 $T_c \cong 110\text{K}$ 程度まで上昇する。しかし、それ以上酸素を除去しようとする、試料は分解してしまう。一方、 $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ 置換によってホールフィリングを行った場合、置換量が小さい( $x < 0.4$ )間は $T_c$ の変化は殆ど見られないという異常な振る舞いを示す[8]。Caサイトを完全に $\text{Y}^{3+}$ で置換してCuの形式価数を+2にした系では超伝導が消失することは確かめられているが、磁性に関しては、偏極中性子回折によって微弱な反強磁性ピークが観察されたという初期の報告しかない[7]。

Tl系の反強磁性相のNMRによる研究は、まず第一に、銅酸化物超伝導体全体にわたるユニバーサルな描像、すなわちTl系においても反強磁性相が実現するかどうかのテストになると同時に、超伝導相における $T_c$ の大きな差異を産み出している何等かの物性の違いを見出せる可能性があるという点で重要であると考えている。さらに、これまで主に過剰ドーブ域について詳しく調べられてきたTl系銅酸化物超伝導体では、核スピンと3d電子スピンとの結合定数である超微細構造定数を、間接的にしか求めることができず、スピンドYNAMIKSの研究における困難の一つになっていた。これはナイトシフトに殆ど温度変化がないため、温度をパラメタとしたいいわゆる $K-\chi$ プロットを行えないためである。一方、反強磁性相では、NMRスペクトルの解析から、内部磁場と磁気モーメントの比例係数として超微細構造定数をダイレクトに決定できる。さらに、そのようにして求めた値を使って超伝導相のスピンドYNAMIKSの実験結果の検証を行うこともできる。

我々は $\text{TlBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ の反強磁性相を合成し、Cu及びTl核のNMRによって、磁性体としての性質を調べ、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ との比較を試みてきた[9]。本稿では、まず反強磁性秩序状態におけるCu/Tlサイトのスペクトルから、内部磁場、スピン構造、超微細構造定数等の「静的な」パラメタを求めた結果について述べる。なお、ホールキャリアを僅かにドーブした $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_7$ 及び $\text{Tl}(\text{BaLa})\text{CuO}_5$  (Tl1201)の反強磁性相についてもスペクトルの検出を試みた。

次に、Cu/Tlサイトの核スピン緩和率 $T_1^{-1}$ の測定から、反強磁性相でのCu-3dスピンのゆらぎに関して、特に他の系と比較した結果を述べる。スペクトルと $T_1^{-1}$ の両実験結果がコンシステントであるかどうかをテストするため、 $T_1^{-1}$ の温度依存性を、スペクトルから独立に求めた超微細構造定数を用いて説明できるかどうかの検討を行った。最後に反強磁性相において得られた超微細構造定数で、超伝導相での実験結果を説明できるかどうかについて議論する。

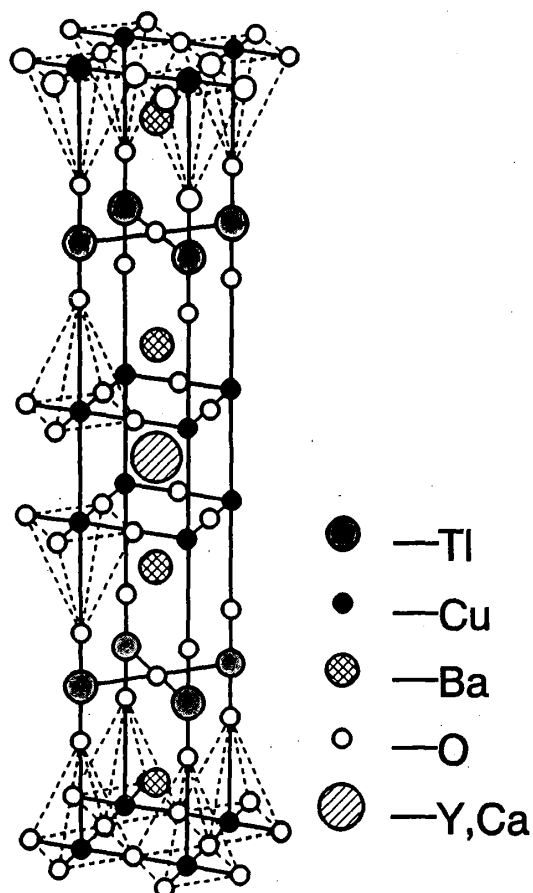


図1  $\text{TlBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$  の結晶構造(空間群は $I4/mmm$ )。

## 2. 実験

$\text{TlBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ ,  $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{0.05}\text{Y}_{0.95})\text{Cu}_2\text{O}_7$  及び  $\text{Tl}(\text{BaLa})\text{CuO}_5$  の多結晶試料は、純度 99.99%の  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CuO}$  の固相反応によって作成した[8]。

図1に結晶構造を示す。NMRの測定用に粉末にした後、エポキシ樹脂(Stycast1266)と混合、12Tの磁場中で硬化させ、粉末粒子の結晶軸(c軸)を磁場方向に配向した。

零磁場、4.2Kにおける $^{63/65}\text{Cu}$ -NMRスペクトルは、励起パルスのスペクトル幅をスペクトルの構造に比べて十分に狭くしておき、スピンエコー信号を周波数範囲80~120MHzにおいてステップ幅0.01MHzでプロットして得た。 $^{203/205}\text{Tl}$ -NMR磁場掃引スペクトルは、4.2~300Kの温度範囲で、スピンエコー信号をボックスカー積分器で積算しながら外磁場を掃引して測定した。核スピン緩和率 $T_1^{-1}$ は、幅2~3 $\mu\text{sec}$ 、間隔100 $\mu\text{sec}$ 、個数10~20程度の連続パルス列を加えて核スピン磁化を飽和させ、その後の磁化の回復を時間に対してプロットすることによって求めた。Cuサイトについては、反強磁性秩序状態における内部磁場を利用して零磁場で測定し、Tlサイトは、磁場中の信号についてそれぞれ温度範囲4.2~50Kにおいて測定した。

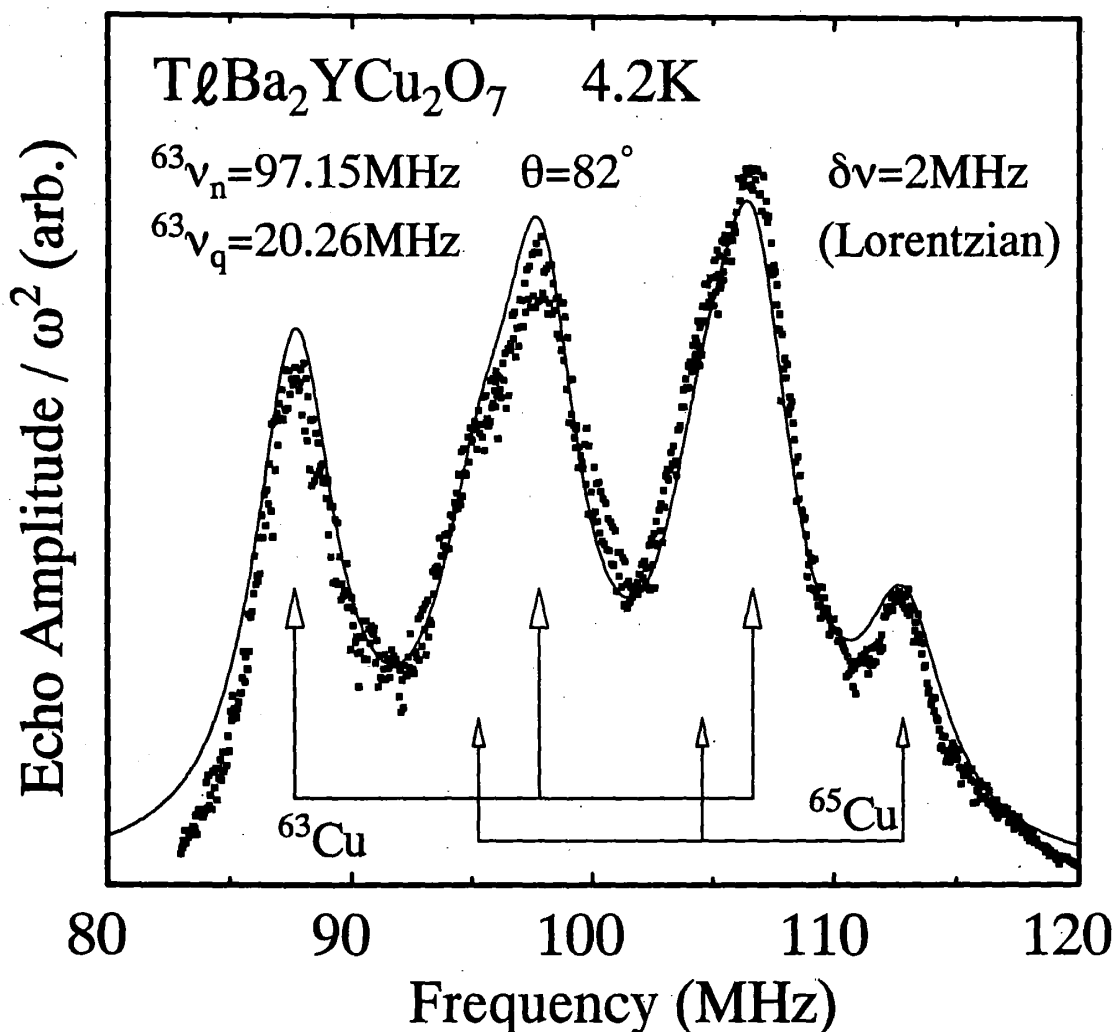


図2 零磁場における $\text{TlBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$ の $^{63/65}\text{Cu}$ 反強磁性共鳴スペクトル(4.2K)。曲線はローレンツィアンによるフィッティング。

なお、磁場スペクトルの測定において、ベースライン変動のキャンセル及びリングノイズの除去を行うために、励起パルスと収束パルスの位相をそれぞれ2倍及び4倍周期で反転し、同時にボックスカー積分器の入力極性も2倍周期で反転した。零磁場スペクトル及び $T_1^{-1}$ の測定においては、収束パルスを2倍周期で反転しながらエコー信号波形を積算し、計算機上で、励起パルスを反転させた時の波形に対して減算することによりベースライン変動のキャンセルとノイズの除去を行った。

### 3. 結果

#### 3.1 Cu-NMR スペクトル

図1にTl1212におけるCu核の零磁場における周波数スペクトルを示す。一部重なりあった6本の共鳴線が明瞭に現われ、 $I=3/2$ の核スピンの四重極分裂した反強磁性内部磁場によるスペクトルであることがわかる。このうち、明瞭に分裂している $^{63}\text{Cu}$ の3本の共鳴線の位置から、結晶構造が正方晶であることにより電場勾配テンソルを軸対称( $\eta=0$ )と仮定して、Cu核スピンハミルトニアン( $4\times 4$ )を対角化して、Cuサイトの内部磁場 $H_N \cong 8.61(\pm 0.01)\text{T}$ 、四重極相互作用パラメタ $^{63}\nu_Q \cong 20.26(\pm 1)\text{MHz}$ 、電場勾配の主軸と内部磁場のなす角 $\theta \cong 82^\circ(\pm 8)$ を求めた。これらのパラメタから、磁気回転比及び四重極モーメントの同位体比 $^{65}\gamma/^{63}\gamma \cong 1.0713$ 、 $^{63}\nu_Q/^{65}\nu_Q \cong 1.081$ を考慮して $^{65}\text{Cu}$ の共鳴位置を計算し、実際のスペクトルと合致することを確認した。結晶構造の対称性( $I4/mmm$ )から電場勾配の主軸が結晶のc軸に平行であると仮定すると、3dスピンの方向は、ほぼCuO面内で、わずかにc軸方向にキャントしていることになる。

図1の曲線は、スペクトルの各共鳴線の線幅が等しいとして6本のローレンツ曲線でフィットした結果である。中心線とサテライトの共鳴線幅がほぼ等しいことから、不均一幅の主な原因は内部磁場の不均一であることがわかる。四重極相互作用の不均一は、磁場に対する摂動として考えた場合、中心線に対しては二次、サテライトに対しては一次のオーダーで寄与するため、線幅に差が現れるはずである。なお念のため、スピンスピン緩和時間 $T_2$ は $50\mu\text{sec}$ 程度であり、共鳴線の線幅に対する均一幅 $\gamma_n T_2^{-1}$ の寄与は殆どない。共鳴線がローレンツ型であることは、単に内部磁場の不均一さの分布によるものと考えられる。

Tl1212について既に報告されているスピン偏極中性子実験[7]から求めた3d-spinのモーメントの値 $\mu_{\text{eff}} = 0.52\mu_B$ を使うと、Cuサイトの超微細構造定数は $|A_{\text{ab}} - 4B| \cong 166\text{kOe}/\mu_B$ となる。ここで $A_{\text{ab}}$ と $B$ は、それぞれ面内オンサイトおよび隣接するCuサイトの3d-spinからの超微細構造定数である[12]。なお、3d-spinの磁気モーメントの大きさとして、理論値 $\mu_{\text{eff}} \cong 0.6\mu_B$ を用いると、 $|A_{\text{ab}} - 4B| \cong 143\text{kOe}/\mu_B$ となる[13]。

以上求めたパラメタを $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ 等のこれまで報告されている反強磁性相の結果と比較して表1に示す。あきらかに三者とも、電場勾配を除くパラメタは、ほぼ同じ程度であり、タリウム系に於いても低キャリア濃度域に他の系と同様な反強磁性相が出現することが確かめられた。つまり、CuO面の「静的な性質」は多くの系でほとんど同じであることがわかる。

Cuサイトの電場勾配については、酸素配位数が、特にLa系と他とで異なるため、直接の比較はできない。しかし、実験結果は、CuO面とブロック層のトレランスファクタが小さく、格子歪みが小さい系ほど電場勾配も小さくなっている[14]。

	$\text{TlBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_7$	$\text{La}_2\text{CuO}_4$ (ref. 4)	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (ref. 5)
$H_N$ (T)	8.62	7.878	7.665
$\omega_{\nu_Q}$ (MHz)	20.44( $\pm 1.3$ )	31.9	22.87
$\theta$ (deg)	81( $\pm 9$ )	79	90( $\pm 10$ )
$ A_{ab} - 4B $ (kOe/ $\mu_B$ )	143	131.3	127.8

**表1** NMRから求めたTl1212の反強磁性秩序相におけるCuサイトの静的なパラメタ(但し、 $\mu_{\text{eff}} \cong 0.6\mu_B$ とした)。測定温度は4.2K。他系の結果との比較も合わせて示す。

次にTl1212において観測された $8^\circ$ のspin-cantingについて少し詳しく述べておく。銅酸化物超伝導体とその母体におけるspin-cantingは、La系の反強磁性相 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ においてもNMR[4]や中性子実験[15]によって報告されており、3d-spin間にDzyaloshinsky-Moriya相互作用が働くことによるものであると説明されている。Dzyaloshinsky-Moriya相互作用は、一般に2つのスピン間の midpoint に反転対称中心が存在しない時にスピン軌道相互作用によって引き起こされ、 $\mathbf{D} \cdot \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j$ という反対称的な形をしている。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ の場合は、500K付近に高温正方晶( $I4/mmm$ )から中間温度斜方晶( $Cmca$ )への構造相転移が存在するため、CuO面にbucklingが生じ、 $\text{CuO}_6$ 八面体が傾くことによって、3d-spin間の反転対称中心が失われる。このため、spin-cantingとDzyaloshinsky-Moriya相互作用は、斜方晶歪みの大きさと密接な関係にあると言われてきた[16]。

Tl1212の場合は、このような構造相転移の存在はこれまで報告されていない。しかし、CuO面がピラミッド型のbilayerであることから、斜方晶への構造相転移が存在しなくとも、隣接する3d-spin間の midpoint には反転対称中心がすでに無くなっている。よって、有限なDzyaloshinsky-Moriya相互作用が存在する可能性がある。ここで、相互作用定数ベクトル $\mathbf{D}$ は局所的な対称性からある程度評価することができるので、Tl1212の結晶構造における $\mathbf{D}$ を評価することにより、観測されたcantingの方向を説明できるかどうか

か検討してみる。CuO面がピラミッド型のbilayer構造の場合は、隣接スピン間を結ぶ直線を含む鏡映面が存在するため、 $D \propto (d_x, 0, 0)$ となる。すると $D \cdot S_i \times S_j$ の表式には $S_z$ が含まれることになり、 $c$ 軸方向へのキャンティングが存在するという実験結果と矛盾しない[17,18]。以上のように、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{Tl1212}$ はスピンのキャンティングに関して類似の実験結果を与えながら、その原因は全く異なっていることがわかった。

なお、 $\text{Tl}(\text{BaLa})\text{CuO}_5$ ( $\text{Tl1201}$ )、 $\text{TlBa}_2(\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x)\text{Cu}_2\text{O}_7$ ( $x=0.05$ )については、4.2Kにおいて $^{63/65}\text{Cu}$ -NMRの反強磁性信号は周波数域80~120MHzにおいて実験精度内で全く観測されなかった。原因ははっきりしていないが、 $\text{Tl1201}$ については、おそらくBaサイトを1:1という高い割合でLaと置換したため、たとえCuの形式価数は+2であっても、ランダムネスによって内部磁場が不均一となり、NMRスペクトルがワイプアウトした可能性がある。 $\text{Ca}^{2+}$ ドーピングを行った $\text{Tl1212}$ については、たとえば $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ について初期の報告においても、数%という僅かなホールドーピングによって内部磁場はきわめて不均一になっていることから、Tl系においても同様なことがおこっているものと考えられる[19]。

### 3.2 Tl-NMRスペクトル

Tlサイトの磁場掃引スペクトルの形状を図3に示す。二つの同位体からの信号が完全に重なりあって極めて幅の広い共鳴線となっている。各同位体からの信号をdeconvoluteした結果、共鳴線の中心は、ほぼ内部磁場ゼロの位置であった。これは、三次元的な反強磁性秩序によって、Cuサイト3dスピンの作る大きな内部磁場の平均値が、Tlサイトにおいてstaticなgeometrical cancelによって零になり、不均一さのみがキャンセルされずに、線幅として残ったと考えられる。

この考えが正しいとすれば、反強磁性秩序状態において3dスピンは結晶軸に対し固定された方向を向いているにもかかわらず、不均一さの寄与によって生じたTlサイトの内部磁場の方向はランダムになっていると期待される。実際、 $c$ 軸配向試料を用いた測定において、スペクトル形状は、磁場の印加方向に対してほとんど不変であり、この考えを支持している。

なお、外磁場を大きくして行くと、二つの同位体からの信号が離れて行くことにより、見掛け上、スペクトル全体の形状はさらにブロードになるが、それぞれの線幅は、外磁場を $c$ 軸に垂直に印加した場合、3~8Tまでの測定磁場範囲でほとんど変わらなかった。 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ におけるスピントリップの臨界磁場は、磁場を $c$ 軸に垂直にかけた場合、10T程度であることから、さらに高磁場での測定を行えばスピントリップを検出できる可能性があると思われる[20]。



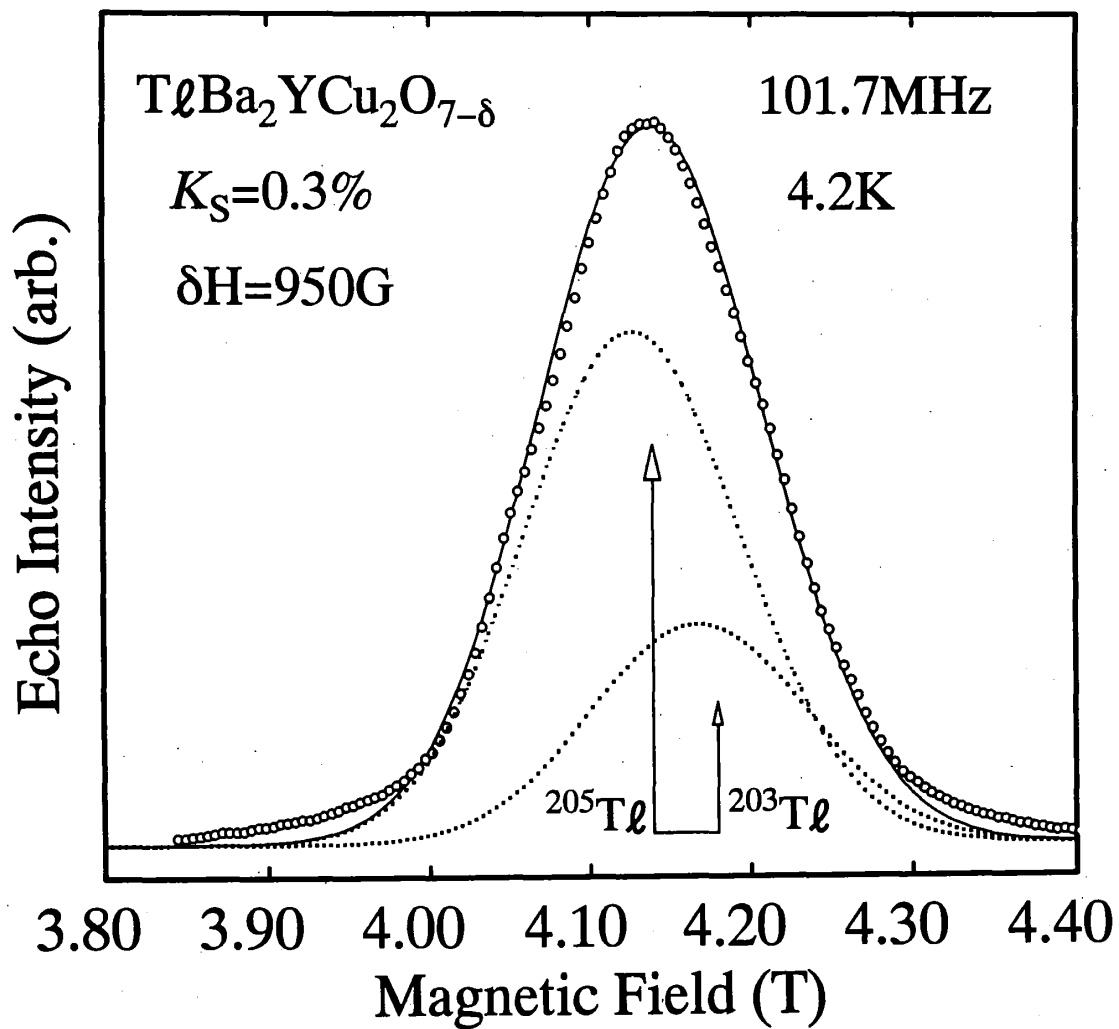


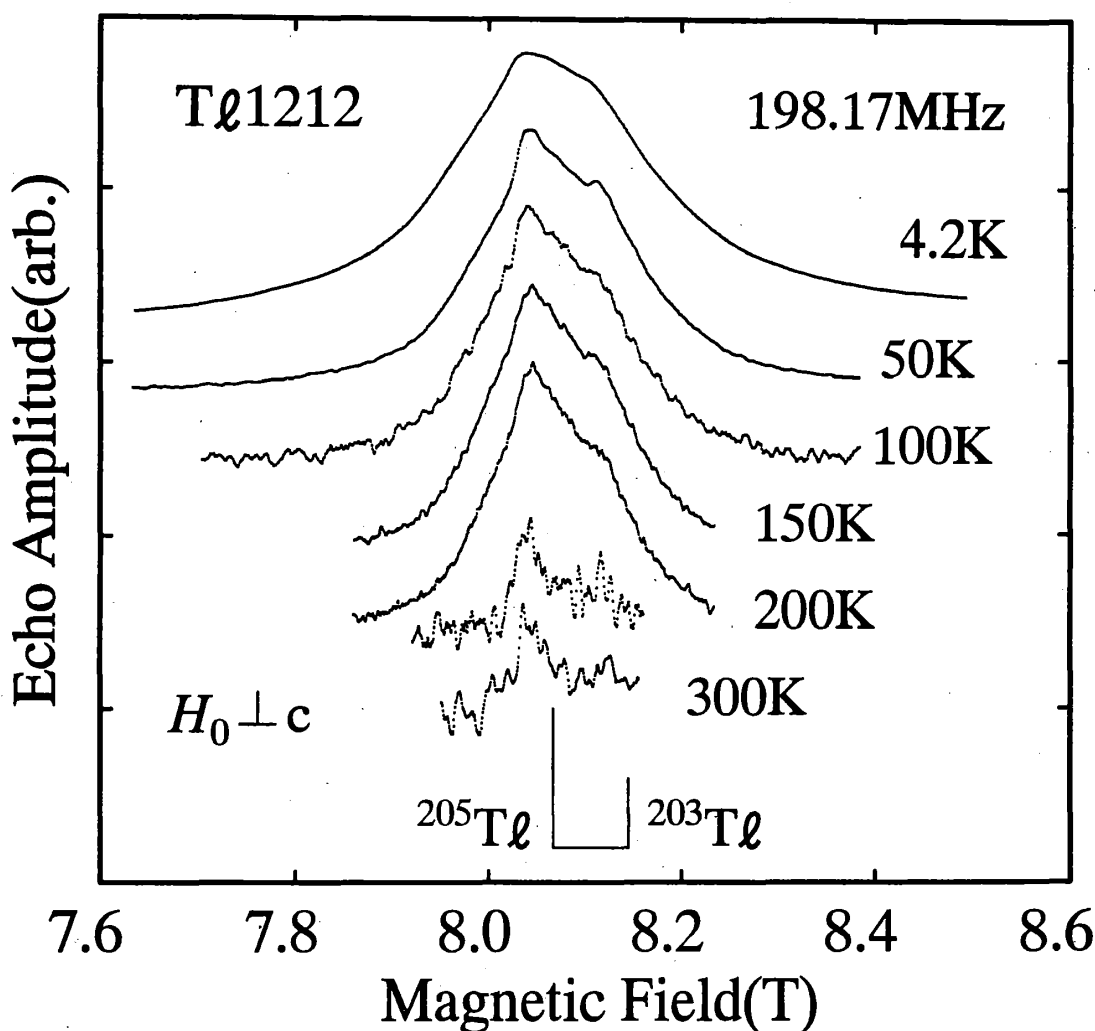
図3  $^{203/205}\text{Tl}$ -NMR磁場掃引スペクトル(4.2K)。著しく不均一な内部磁場によって二つの同位体からの信号が重なり合っている。曲線は二つの同位体からの信号をGauss曲線で分離したもの。

図4(a)に、スペクトルの温度変化を示す。線幅は温度とともに減少し、室温付近では、2つの同位体の信号が分離して観測されている。これは、高温において内部磁場が減少するとともに、内部磁場の不均一も小さくなって行き、 $H_N \propto \delta H_{\text{Cu}} \propto \delta H_{\text{Tl}}$ としてTlサイトの線幅の減少として現れたものと考えられる。温度依存性の目安を図4(b)に示しておく。ネール点はほぼ、320K( $\pm 20$ K)程度と思われるが、厳密な決定は、S/N比が小さく不可能であった。

このTlサイトの内部磁場の不均一さを利用して、言い換えれば、CuサイトとTlサイトの共鳴線幅を比較することにより、Tlサイトの超微細構造定数 $A_{\text{Tl}}$ を求めることができる。Tlサイトの上下に位置する二つのCuサイトの内部磁場の不均一 $\delta H_{\text{Cu}}$ が、Tlサイトに内部磁場による線幅 $\delta H_{\text{Tl}}$ をもたらすと仮定すると、

$$\delta H_{\text{Tl}} = A_{\text{Tl}} \sqrt{2} \cdot \delta H_{\text{Cu}} / |4A_{\text{ab}} - B|.$$

となる。ここで、 $\sqrt{2}$  のファクタは、 $\delta H_{\text{Tl}}$  が二つのランダム変数の和の分散となっていることによる。この表式に、NMR 共鳴線幅から求めた値を代入すると、 $A_{\text{Tl}} \cong 65 \text{ KOe}/\mu_{\text{B}}$  を得る。これは古典的な双極子相互作用としては大きすぎ、頂点酸素を経由した超交換相互作用によるものと考えざるを得ない。



**図4a**  $^{203/305}\text{Tl}$  スペクトルの温度依存性。高温で二つの同位体からの共鳴線が分離して見える。

これは、以前に報告されている  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  の結果と大きく異なる[3]。  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  では頂点酸素の  $2p_{\sigma_z}$  軌道と Cu の  $3d_{x^2-y^2}$  軌道が対称性によって antibonding であるためにブロック層への supertransferred hyperfine interaction はほとんど存在せず、実際、反強磁性相における La サイトの内部磁場が小さいことコンシステントであると説明されてきた。

Kanamoriらは、Laサイトの6sバンドを仮定したクラスターモデル計算によって、定量的な議論を行い、Laサイトへのsupertransferred hyperfine interactionは存在しないことを示した[21]。他の系、たとえばYBCOにおいても、超伝導相における頂点酸素のナイトシフトは非常に小さく[22]、ブロック層へのsupertransferred hyperfine interactionは存在していないと言われてきた。

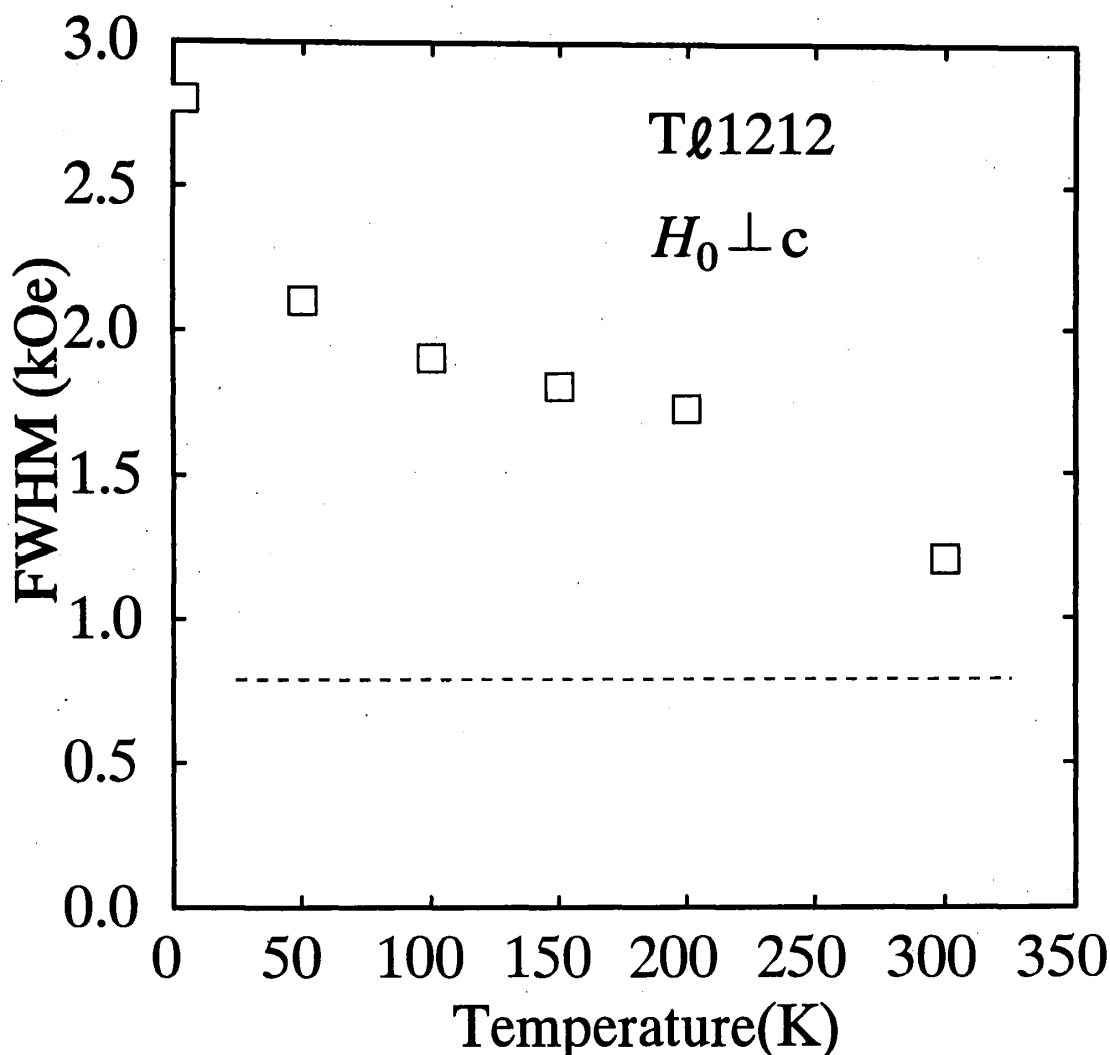


図4b  $^{203/305}\text{Tl}$  スペクトル線幅の温度依存性。ただし、線幅の定義は二つの同位体からの信号が重なりあった全体の形状の半値全幅としてある。破線は、二つの同位体からの共鳴線の間隔。

一方、Tl系(Tl1212およびTl2201)については、過剰ドーピング超伝導相についての初期の報告からすでに、Tlサイトのスピン緩和率の大きさを説明するために、ブロック層へのsupertransferred hyperfine interactionがどうしても必要であると考えられてきた[10,11,23]。Bromらは、この $2p_{\sigma_z}$ と $3d_{x^2-y^2}$ とのantibondingの問題を回避するために、僅

かな構造歪みを提案している[24]。かれらの量子化学的な解析によれば、頂点酸素が、*c*軸鉛直線上から、0.17Åずれるだけで、Tiサイトのスピン緩和率を説明できる。しかし、もし構造上の歪みが起因しているとするれば、CuO八面体の大きなtiltingが存在するLa系でもっとも顕著となるはずであり、実験事実と矛盾する[16]。一方、Ti系とLa系の大きな差異は、単にブロック層を構成する原子すなわちTiとLaの波動関数の違いに起因するという考え方もあるが、これは、Laサイトの6sバンドを仮定してもtransferred hyperfine interactionは小さいとするKanamoriらの計算結果と矛盾する[21]。

いずれにしろ、Tl<sub>2</sub>1212では反強磁性相[9]と及び超伝導相[10,24]の両方で、ブロック層へのsupertransferred hyperfine interactionが存在していることになり、ブロック層の性質はホールをドーピングする以前の反強磁性体においても、系によって大きく異なっていると考えられる。

### 2.3 Cu-NMR- $T_1^{-1}$

次に、CuO面及びブロック層の「動的な性質」について、CuサイトとTiサイトの核スピン緩和率 $T_1^{-1}$ を通して見てみる。まず、 $^{63/65}\text{Cu}$ 核は $I=3/2$ で四重極モーメントを持つため、磁化緩和の回復曲線は単一の指数関数にならないことが知られている。そこで核スピンの各エネルギー準位の占有数の時間変化を表すマスター方程式を直接解いて、核スピン磁化 $M(t)$ の回復関数を得て、実験結果を解析した[25,26]。

マスター方程式の解は、どの遷移を飽和させ、どの遷移を観測するか、そして、飽和直後における隣接準位の占有数の変化の仕方によっても異なってくる。まず、飽和させる遷移と観測遷移が中心線 $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ である場合を考える。パルス列印加直後に、隣接する $-3/2$ 及び $+3/2$ 準位の占有数が、観測遷移である $\pm 1/2$ 準位と熱平衡になっている場合には、 $1-M(t)/M(\infty) \propto 2e^{-t/T_1} + 3e^{-6t/T_1}$ 、不変の場合は、 $e^{-t/T_1} + 9e^{-6t/T_1}$ となる。次に、サテライトの共鳴線である $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ の遷移については、パルス列の印加直後、隣接準位 $\pm 1/2$ の占有数が観測遷移と熱平衡になっている場合は、 $2e^{-t/T_1} + 5e^{-3t/T_1} + 3e^{-6t/T_1}$ 、不変の場合は、 $e^{-t/T_1} + 5e^{-3t/T_1} + 4e^{-6t/T_1}$ となる。実際に観測された回復曲線は、図5に示すように中心線については $2e^{-t/T_1} + 3e^{-6t/T_1}$ 、サテライトでは $2e^{-t/T_1} + 5e^{-3t/T_1} + 3e^{-6t/T_1}$ でよく表された。よって、パルス列を印加すると、対応する準位間が飽和するだけでなく、隣接する準位間についても直ちに熱平衡状態に達することがわかる。

この結果は、多くの銅酸化物超伝導体の超伝導相におけるCuサイトの緩和とは大きくことなっている。超伝導相では、隣接準位の占有数は飽和パルス列の印加に対して不変であるとした緩和曲線でよくあらわされることがわかっている[2,25]。これに対して反強磁性相では、線幅が数十MHzに達するような幅の広いスペクトルであるにも拘らず、たかだか数十発のパルス列で、隣接準位の占有数まで変化させるような、何らかの速い緩和過程が存在することになる。このような速い緩和過程の存在は、他の系 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ と $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ についても、Tsudaらによって報告されており[6]、スペクトル

拡散による可能性が指摘されているが、なぜ、反強磁性相についてのみ存在するのか、その機構についてはまだよくわかっていない。

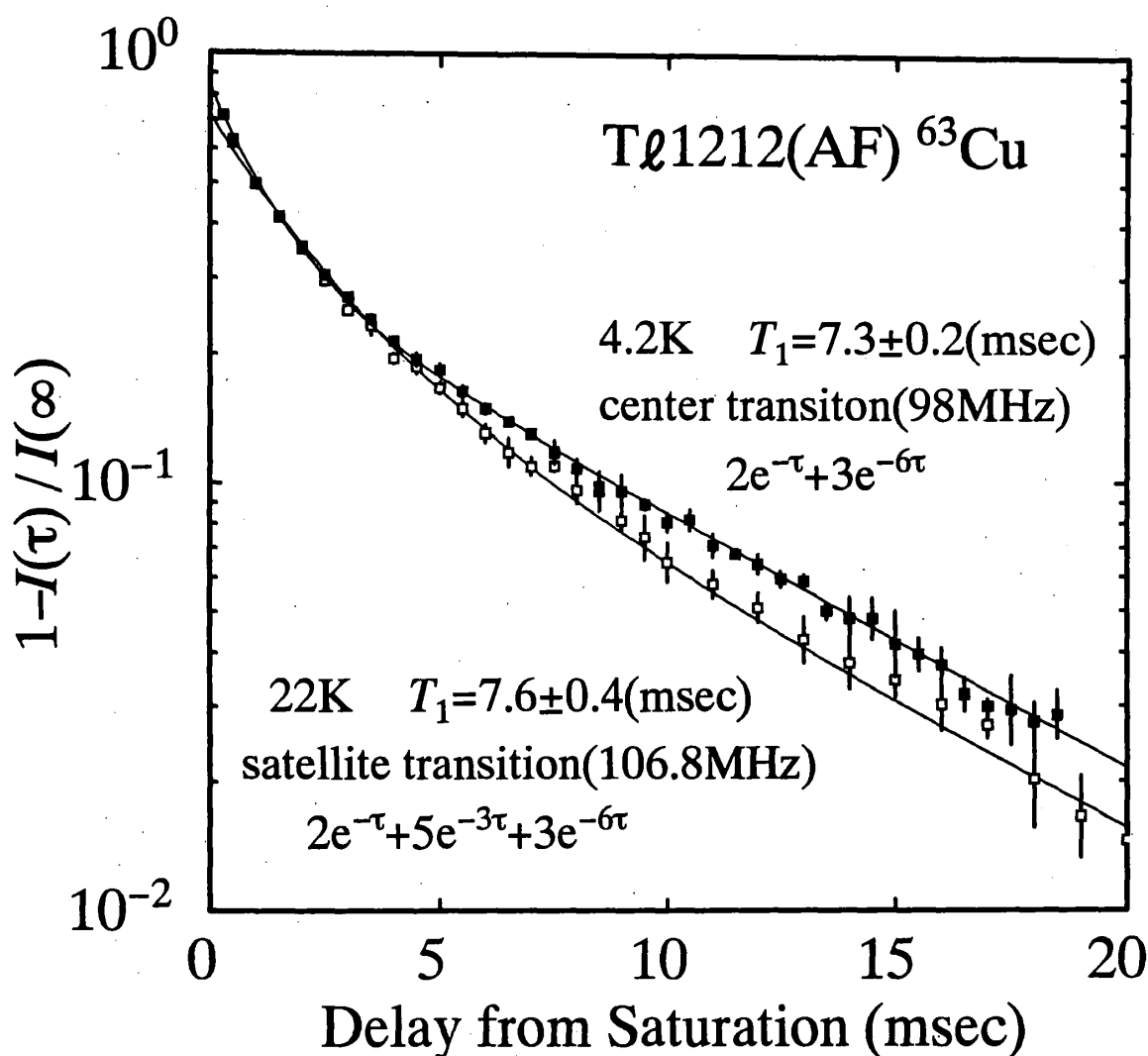


図5 中心線( $-\frac{1}{2} \leftrightarrow +\frac{1}{2}$ )及びサテライト共鳴線( $\pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{1}{2}$ )におけるCu- $T_1^{-1}$ の緩和曲線。どちらも、飽和パルス列印加直後に、観測遷移とそれらに隣接する準位とが熱平衡状態に達している場合の理論式と合致する。

図6に $T_1^{-1}$ の温度依存性をTsudaらによる $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ の結果と合わせて示す[6]。 $\text{Tl1212}$ のCu- $T_1^{-1}$ は、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ のそれぞれ1/100、1/10程度と極めて小さく、温度依存性についても4.2Kから50K程度までで2倍程度にしかならず、他の二つとは大きく異なっている。ここで、La系、Y系、Tl系という順番に核スピン緩和率が小さくなっていることは着目に値する。これは、既に3.1において述べたように、どの系でもCuサイトの超微細構造定数は同程度であるので、3dスピンのゆらぎの強さが、キャリアをドーピングする前の反強磁性状態においても、系によって既に異なっているこ

とを意味している。これまで、overdope域の特徴として $3d$ -spinのゆらぎが弱くなることが指摘されてきたが、Tl1212では反強磁性相においても既に、スピンゆらぎが弱いことを示唆する結果が得られたことになる。

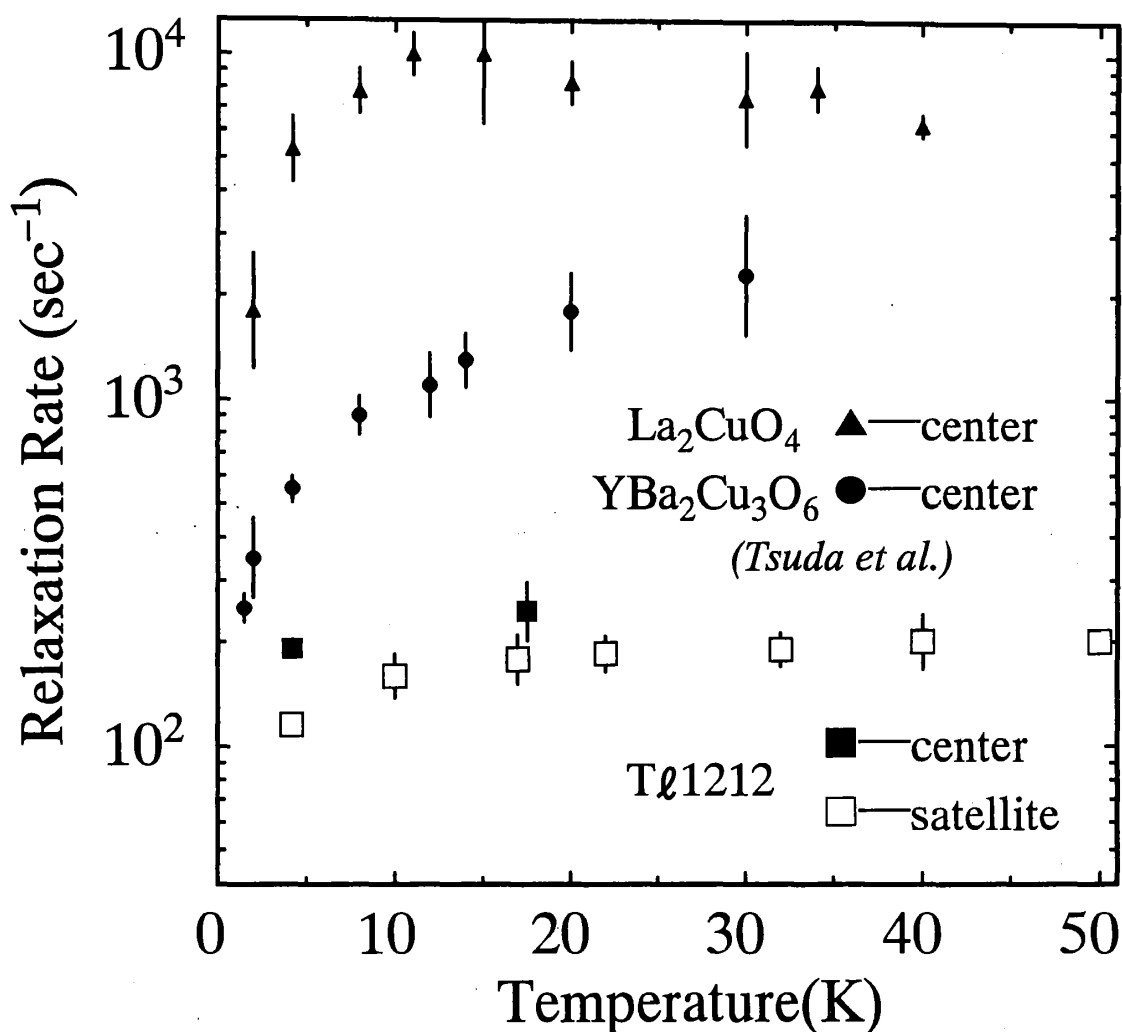


図6 Cu- $T_1^{-1}$ の温度依存性。TsudaらによるYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>の結果と合わせて示す。

なお、反強磁性秩序状態におけるマグノンによる核スピン緩和の理論は、古くから BeemanとPincusなどによって温度依存性等が詳しく調べられている[27]。最近、銅酸化物超伝導体の反強磁性相に関して、Chakravartyらによって擬2次元系での2マグノン及び3マグノン過程による緩和の温度依存性の計算結果が報告されており、等方的なハミルトニアンの場合、 $T^2 \sim T^3$ という強い温度依存性を示すはずであるとされている。しかし、Tsudaらによれば、La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub>のどちらの温度依存性はマグノンによるものとしては、全く説明できない[6,28]。そして明らかに、さらに温度依存性が弱い

Tl<sub>12</sub>12についてマグノンでは説明できないことになる。しかし、他の緩和過程、たとえば常磁性不純物等による緩和や、電気四重極緩和の可能性については、後述するように、磁場中で測定したTlサイトの $T_1^{-1}$ とCuの結果がコンシステントであることから、否定することができる。

### 2.3 Tl-NMR- $T_1^{-1}$

Tl核はスピン1/2を持つため、均一な系においては、核スピン磁化の回復は単一の指数関数で記述されるはずであるが、実際に観察された緩和は二つの緩和率 $T_{1s}^{-1}$ と $T_{1L}^{-1}$ の重ね合わせでよく表された。典型的な緩和曲線を図7に示す。

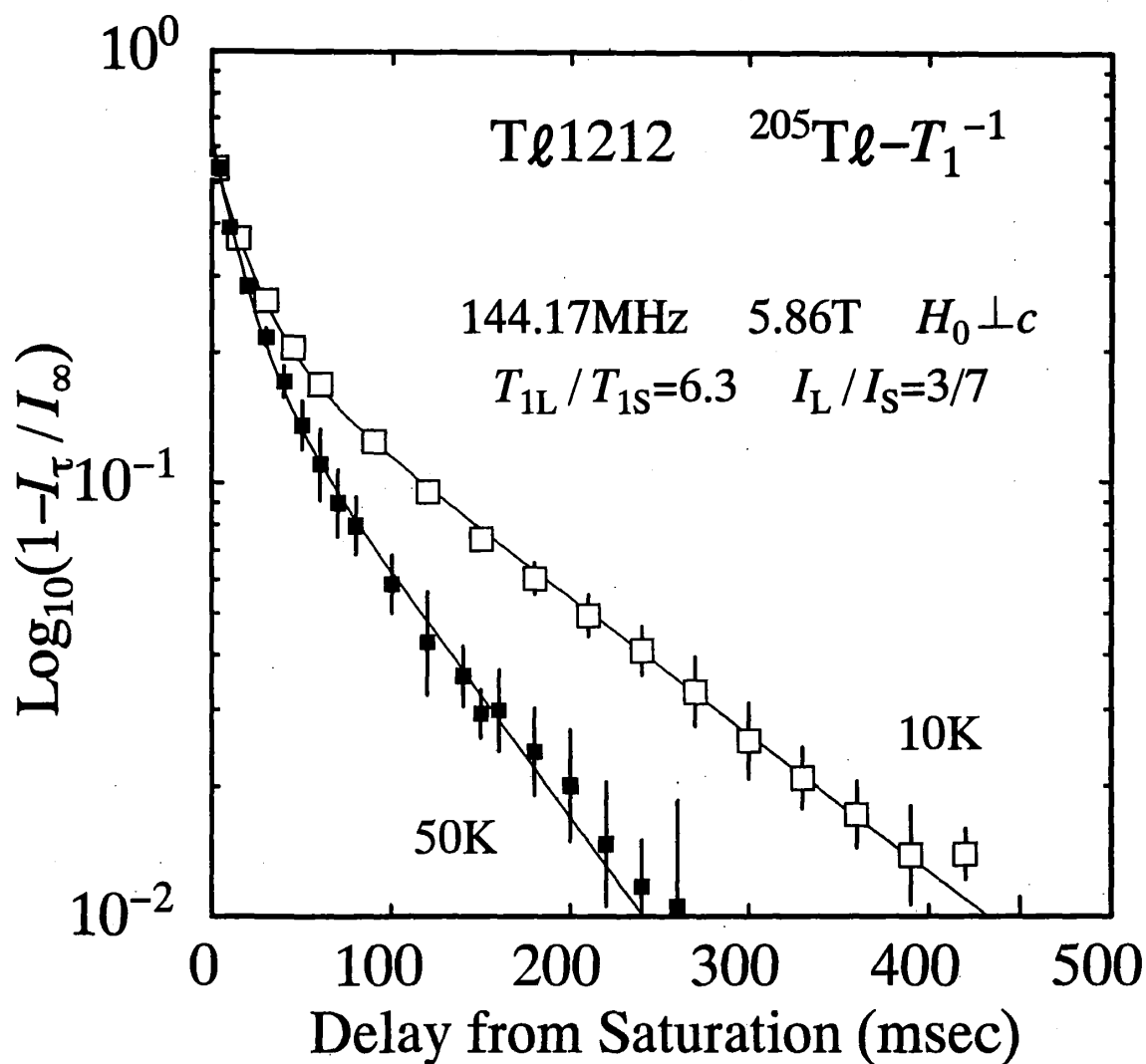


図7 Tl- $T_1^{-1}$ の緩和曲線。長い成分と短い成分の二つにわけてフィットしてある。

二つの緩和率  $T_{1s}^{-1}$  と  $T_{1L}^{-1}$  の比、及びそれらに対応する核スピン磁化の大きさ  $I_s$  と  $I_L$  の比は、測定温度域にわたってほぼ一定であった。よって、試料内における何等かの不均一性によって、 $T_{1s}^{-1}$  に従うTlサイトと  $T_{1L}^{-1}$  に従うサイトが混在しているものと考えられる。ここで、不必要にフィッティングの任意変数を増やさないために、 $T_{1s}^{-1}/T_{1L}^{-1} \cong 6.3$  及び  $I_L/I_s \cong 3/7$  の比をそれぞれ平均的な値に保ち、最小自乗法によって緩和率を決定した。

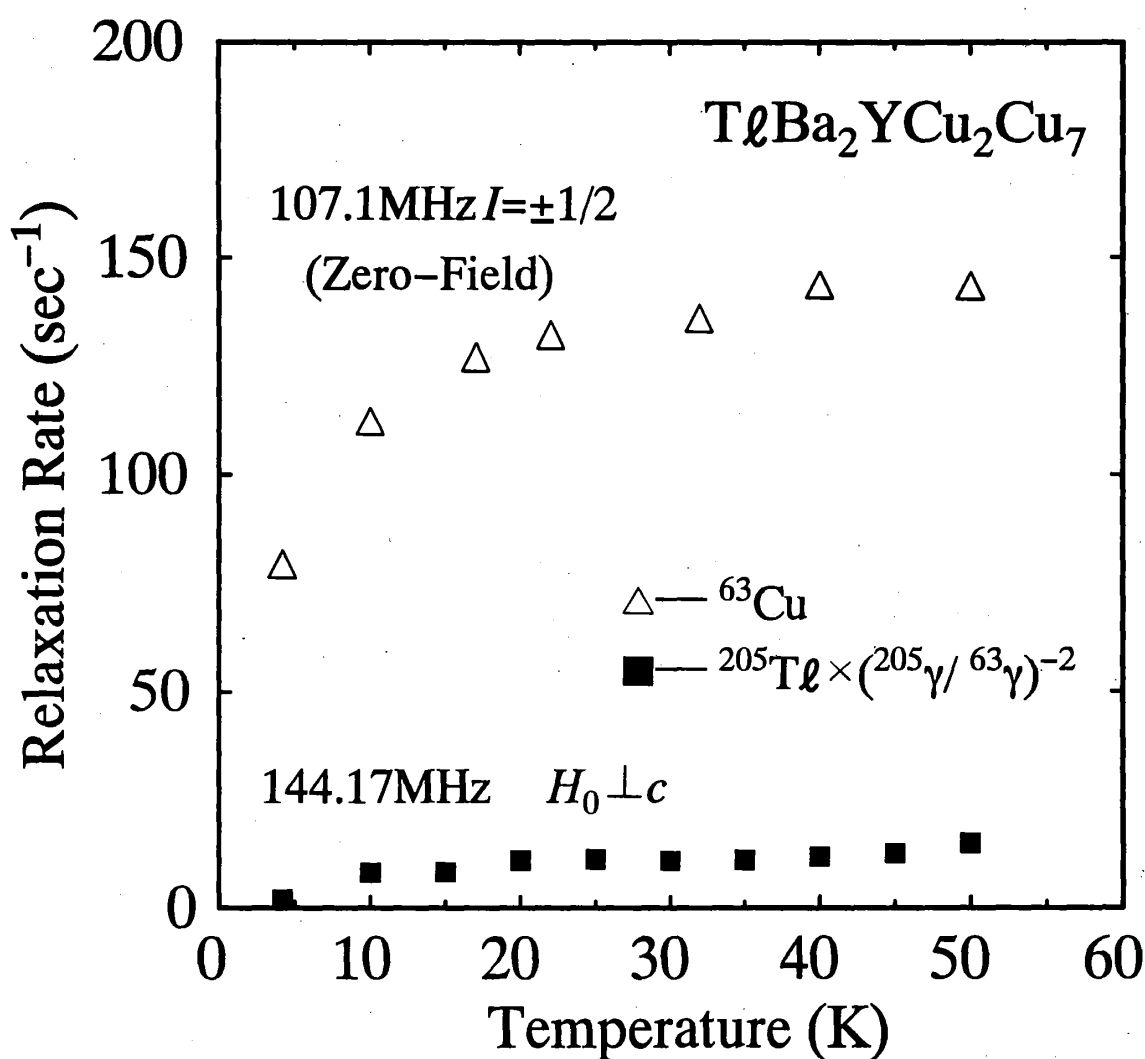


図8 Tl- $T_{1s}^{-1}$  (短い方の成分)の温度依存性。Cu- $T_1^{-1}$ の結果も合わせて示す。磁気回転比  $\gamma$  の自乗の比でスケールしてある。

このうち短い方の成分  $T_{1s}^{-1}$  についてまず検討してみる。Cu- $T_1^{-1}$ の結果と比較するために磁気回転比  $\gamma$  の比の自乗  $(^{205}\gamma / ^{63}\gamma)^2$  でスケールした温度依存性を図8に示す。スケールされたTlサイトの緩和率はCuサイトに比べて1/10程度に小さくなっており、こ



れは、緩和がCuサイトからのtransferred hyperfine interactionによって間接的に引き起こされていると考えれば定性的に説明できる。

この考えが定量的にも正しいかどうかを判断するために、3.1及び3.2においてスペクトルの測定から独立に求めた超微細結合定数を用いて再びスケールを行った。一般に $T_1^{-1}$ は久保公式によって、

$$T_1^{-1} \propto T \gamma_n^2 \sum_q |A_q|^2 \chi''(q, \omega_0) / \omega_0.$$

と表わされるので、各サイトの $T_1^{-1}$ を $T_1^{-1} / \gamma_n^2 A^2$ のようにスケールして比較すれば、緩和源が単一の $\chi''(q, \omega_0)$ であるかがわかる。

図9に、このようにしてスケールした結果を示す。両サイトのスケールされた $T_1^{-1}$ は、絶対値及び温度依存性ともに、2倍程度の精度でよく一致している。超微細構造定数の決定の際、反強磁性秩序状態におけるTiサイトの線幅をそのまま用い、常磁性状態でのintrinsicな線幅による補正を行わなかったことなどの近似を考慮すれば、この一致はきわめてよいと言える。さらに、電気四重極相互作用の影響を受けないTi核の高磁場中での測定結果がCuサイトの結果と一致したということは、緩和の原因として、常磁性不純物や、電気四重極緩和の可能性を否定できる。以上から、この系でのCuサイトとTiサイトの緩和は単一のスピン自由度、すなわち3dスピンのゆらぎで決まっていることになる。

ここでもし、TiO層を挟んだ二枚のCuO面の3dスピン間で、反強磁性的な動的スピン相関が存在しているとすれば、geometrical cancelによって、ちょうど中点に位置するTiサイトでは3dスピンゆらぎの寄与を受けないはずである。よって、Tiサイトの緩和率の実験結果から、面間の動的なスピン相関は $T_{1s}^{-1}$ に関係したTiサイトの周辺では存在しないということができる。これは3.2のスペクトルの解析において述べたように、静的なgeometrical cancelによってTiサイトの内部磁場の平均値がほぼ0になったことと対照的である。

一方、Tl212の超伝導相についても、我々は以前から、TiO層を挟んだCuO面間のスピン相関は存在せず、各bilayerはspinゆらぎに関して独立であることを報告してきた[10]。これは、Tiサイトのナイトシフトは一定であるにもかかわらず、 $(T_1 T)^{-1}$ がコリンハ則からずれて、Cuサイトの $T_1^{-1}$ と同様な温度依存性を示すことから、Tiサイトへの3dスピン揺らぎの寄与はgeometrical cancelされていないという結論を導いた[11]。

ここまでの議論は、Tiサイトの緩和のうち、速い方の成分についてのみ着目し、Cuサイトの $T_1^{-1}$ とスケールすることを示した。次に遅い成分 $T_{1L}^{-1}$ について考える。明らかに、この緩和率は、 $\gamma$ と超微細構造定数でスケールしても、Cuサイトに比べて遥かに小さい。これは $T_{1L}^{-1}$ に従うTiサイトの周囲の3dスピン同士の間、面間の反強磁性スピン相関が存在するために、geometrical cancelによってTiサイトへの寄与がなくなったと考えたと説明できる。

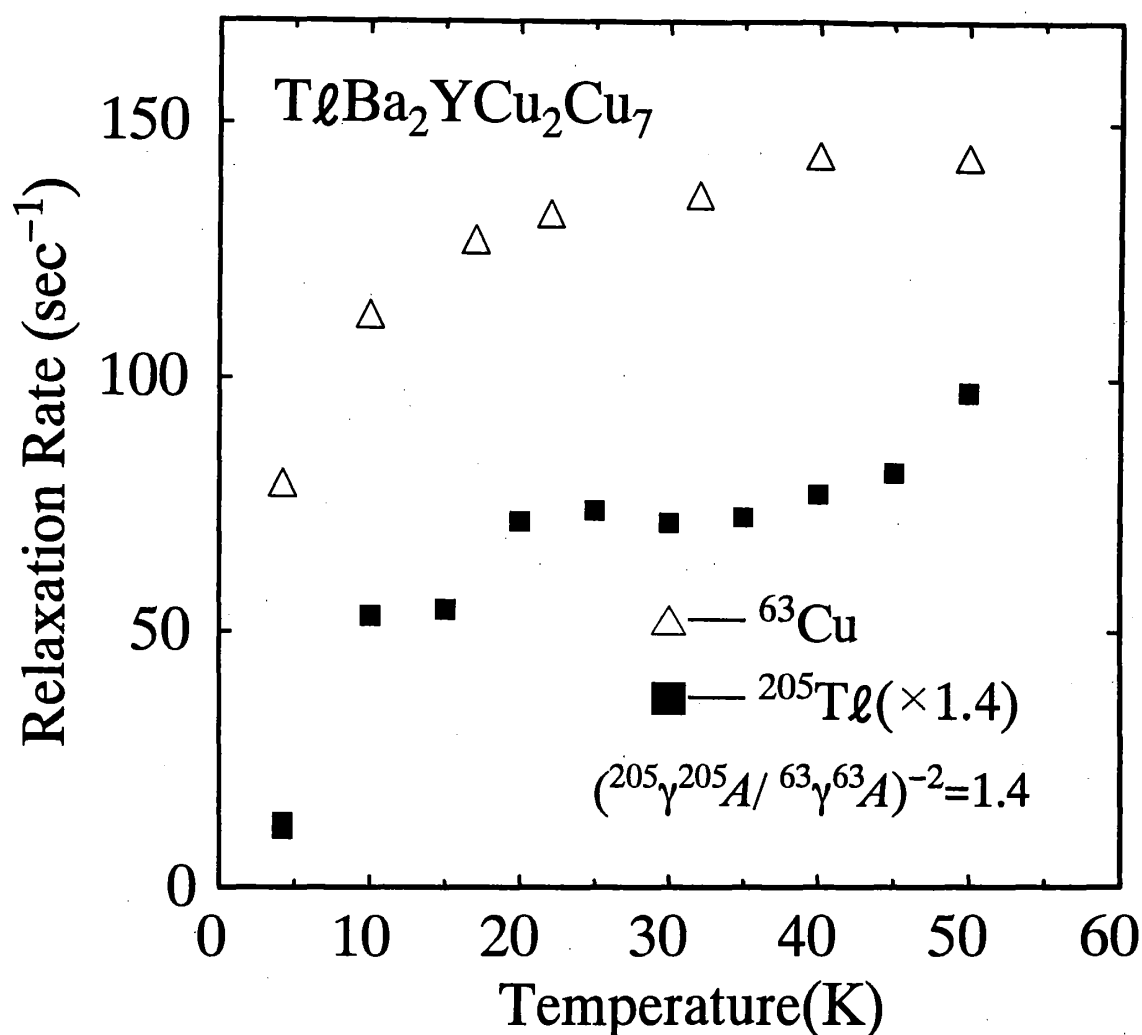


図9  $\text{Tl}-T_{1s}^{-1}$  (短い方の成分)の温度依存性。  $\text{Cu}-T_1^{-1}$ の結果と比較するために、磁気回転比  $\gamma$  及び超微細構造定数の自乗の比でスケールしてある。

つまり試料の不均一や温度によるゆらぎのために、 $c$ 軸方向の反強磁性的スピン相関が部分的に消失したことによって、一部のTlサイトは上下両側の $3d$ スピンゆらぎの寄与を受けることにより速い緩和  $T_{1s}^{-1}$ を示し、一部のTlサイトは、geometrical cancelによって全く寄与を受けずに、遅い緩和  $T_{1l}^{-1}$ を示したと考えられる。

以上、inter-bilayerの反強磁性スピン相関についてまとめておく。まず、超伝導相については、staticなオーダーはもちろん存在せず、bilayer間の動的な反強磁性スピン相関も消失している。次に、反強磁性相については、staticには反強磁性的にオーダーしていて、dynamicには、部分的にのみ反強磁性相関が破れていることになる。なおintra-bilayerの面間スピン相関については、残念ながらTl/Cu-NMRは情報を与えない。

最後に、反強磁性相で求めた超微細構造定数を使って、超伝導相の試料における  $T_1^{-1}$

を説明できるかどうか検討してみる。一般に核スピン緩和は、量子化軸に垂直な方向の磁場ゆらぎによって引き起こされることを考慮し、Kitaokaらによる解析法[29]に従って、 $\chi''(q, \omega)$ が反強磁性ベクトル $q=(\pi, \pi)$ のまわりでピークを持つことを仮定すると、 $H_0 \perp c$ の場合のCuサイトとTlサイトの $T_1^{-1}$ の比は、

$$\frac{{}^{205}\text{Tl}^{-1}/{}^{205}\gamma^2}{{}^{63}\text{Cu}^{-1}/{}^{63}\gamma^2} \cong \frac{2A_{\text{Tl}}^2}{(A_{ab}-4B)^2 + (A_c-4B)^2}$$

と表わされる。ここで、Cuサイトの反強磁性共鳴スペクトルから実験的に得られる超微細構造定数は、 $|A_{ab}-4B| \cong 143 \text{ kOe}/\mu_B$ のみであるため、再びref. 29に従ってオンサイトの超微細構造定数 $A_{ab} \sim 30 \text{ kOe}/\mu_B$ 、 $A_c \sim -160 \text{ kOe}/\mu_B$ は、系によらず殆ど一定であることを仮定すると、上式の比は、 $\sim 1/16$ となる。この値は我々が以前as-sinteredの試料 $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7.6}$  ( $T_c \cong 90 \text{ K}$ )について報告した測定値 $\sim 1/13$ と、実験精度内ではほぼ一致する[11]。よって、いくつかの仮定があるものの、Tl1212では反強磁性相から、僅かに過剰ドーピング域にある試料(as-sintered)まで、Cuサイトの超微細構造定数は不変であることがわかる。ただし、この系では完全に超伝導が消失するような、キャリアをさらに過剰ドーピングした試料の合成は未だ行われていない。よって、Tl2201のように過剰ドーピング域において、transferred hyperfine coupling constantの $B$ 項が増大していくかどうかは、判断できない[29]。

### 3. まとめ

銅酸化物超伝導体Tl1212の反強磁性相においてCu/Tl-NMRスペクトル、 $T_1^{-1}$ を測定し、磁性体としての性質をしらべた。反強磁性スペクトルの解析から求めたCuサイトの内部磁場、スピン構造、超微細構造定数は、La系やYBCOの反強磁性相の値とほぼ同程度であり、磁性体としてのCuサイトの静的なパラメタは多くの系で共通であることがわかった。

一方、Tl系反強磁性相の他の系との違いとしては、まず、スピン緩和率の測定から、有限温度における $3d$ スピンのゆらぎは、大きさも温度依存性も、他の系( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ )に比べて極めて小さくなっていることがわかった。次に、ブロック層であるTlサイトのhyperfine coupling constantは、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ のLaサイトに比べて40倍程度と非常に大きく、頂点酸素を経由した超交換相互作用が存在することを意味している。これも、他の系とは異なっている。

Cuサイト、Tlサイトにおけるスピン緩和率の比は、スペクトルの解析から独立に求めた超微細相互作用定数を使って定量的に説明することができた。これは、この系での電気四重極緩和や、常磁性不純物スピンによる緩和等が、無視できるほど小さく、スピン自由度が単一(Cu $3d$ スピンゆらぎ)であることを示しているとともに、求めた超

微細構造定数の妥当性を保証している。

## 謝辞

本研究の共同研究者である、東北大学理学部 中島理博士、金属材料研究所 菊池昌枝助教授、庄野安彦教授、深瀬哲郎教授に感謝いたします。また、この原稿を書くにあたり、片岡光生博士との議論が役に立ちました。実験の一部は、東北大学金属材料研究所・強磁場センターの17T超伝導マグネット及び13T水冷マグネットを用いて行われました。

## 参考文献

- [1] Y. J. Uemura, L. P. Le, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer et al.: *Hyperfine Interactions* **63** (1990) 131.
- [2] Y. Kitaoka, K. Ishida, G.-q. Zheng, S. Ohsugi, K. Fujiwara and K. Asayama: *Jpn. J. Appl. Phys. Series 7 "Mechanisms of Superconductivity"* (1992) 185.
- [3] H. Nishihara, H. Yasuoka, T. Shimizu, T. Tsuda, T. Imai, S. Sasaki, S. Kanbe, K. Kishio, K. Kitazawa and K. Fueki: *J. Phys. Soc. Jpn* **56** (1987) 4559.
- [4] T. Tsuda, T. Shimizu, H. Yasuoka, K. Kishio and K. Kitazawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 2908.
- [5] H. Yasuoka, T. Shimizu, Y. Ueda, K. Kosuge: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 2659; Y. Yamada, K. Ishida, Y. Kitaoka, K. Asayama, H. Takagi, H. Iwabuchi and S. Uchida: *J. Phys. Soc. Jpn.* **57** (1988) 2663.
- [6] T. Tsuda, T. Ohono and H. Yasuoka: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 2109.
- [7] J. Mizuki, Y. Kubo, T. Manako, Y. Shimakawa, H. Igarashi, J. M. Tranquada, Y. Fujii, L. Rebelsky and G. Shirane: *Physica C* **156**(1988)781.
- [8] S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, N. Kobayashi and Y. Mut: *Physica C* **168** (1990) 57.
- [9] T. Goto, K. Miyagawa, T. Shinohara, T. Sato, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono and T. Fukase: *Physica B* **194-196** (1994) 2179.
- [10] T. Goto, T. Shinohara, T. Sato, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono, K. Miyagawa and T. Fukase: *"Advances in Superconductivity V"* (Springer-Verlag, 1993) 133; *Physica C* **185-189** (1991) 1077.
- [11] T. Goto, T. Shinohara, T. Sato, S. Nakajima, M. Kikuchi, Y. Syono and T. Fukase: *Jpn. J. Appl. Phys. Series 7 "Mechanisms of Superconductivity"* (1992) 197.
- [12] T. Imai: *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** (1990) 2508.
- [13] T. E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.* **63** (1991) 1.
- [14] P. Ganguly and C. N. R. Rao, *J. Solid. State. Chem.* **53** (1984) 193.
- [15] M. A. Kastner, R. J. Birgeneau, T. R. Thurston, P. J. Picone, H. P. Jenssen, D. R. Gabbe, M. Sato, K. Fukuda, S. Shamoto, Y. Endoh, K. Yamada, G. Shirane: *Phys. Rev.* **B38**

- (1988) 6636.
- [16] N. E. Bonesteel: Phys. Rev. **B47** (1993) 9144.
  - [17] T. Moriya: Phys. Rev. **120** (1960) 91.
  - [18] D. Coffey, T. M. Rice, F. C. Zhang: Phys. Rev. **B44** (1991) 10112.
  - [19] Y. Kitaoka, S. Hiramatsu, K. Ishida, T. Kohara, K. Asayama: J. Phys. Soc. Jpn. **56** (1987) 3024.
  - [20] T. Thio, C. Y. Chen, B. S. Freer, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, M. A. Kastner, P. J. Picone and N. W. Preyer: Phys. Rev. **B41** (1990) 231.
  - [21] M. Takahashi, T. Nishio and J. Kanamori: J. Phys. Soc. Jpn. **60** (1991) 1365.
  - [22] Y. Yoshinari, H. Yasuoka, Y. Ueda, K. Koga, K. Kosuge: J. Phys. Soc. Jpn. **59** (1990) 3698.
  - [23] H. B. Brom, D. Reefman, J. C. Jol, D. M. de Leeuw and W. A. Groen: Phys. Rev. **B41** (1990) 7261.
  - [24] H. B. Brom, D. Reefman and J. C. Jol: Phys. Rev. **B41** (1990) 7261.
  - [25] M. Takigawa, J. L. Smith, W. L. Hults: Phys. Rev. **B44** (1991) 7764.
  - [26] A. Narath: Phys. Rev. **162** (1967) 320.
  - [27] D. Beeman, P. Pincus: Phys. Rev. **166** (1968) 359.
  - [28] S. Chakravarty, M. P. Gelfand, P. Kopietz, R. Orbach and M. Wollensak: Phys. **B43** (1991) 2796.
  - [29] Y. Kitaoka, K. Fujiwara, K. Ishida, K. Asayama, Y. Shimakawa, T. Manako and Y. Kubo: Physica C179 (1991) 107.